

Rec'd PCT/PTO 03 SEP 2004

PCT/JP 03/02572

10/506529

日本国特許庁 05.03.03  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月28日

REC'D 05 MAY 2003

WIPO PCT

出願番号

Application Number:

特願2002-091885

[ST.10/C]:

[JP2002-091885]

出願人

Applicant(s):

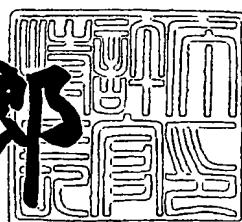
日立化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027249

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 14000421  
【提出日】 平成14年 3月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05K 3/00  
【発明の名称】 樹脂付き金属箔、積層板及びそれを用いたプリント配線板  
【請求項の数】 35  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内  
【氏名】 高井 健次  
【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内  
【氏名】 末吉 隆之  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004455  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社  
【代表者】 内ヶ崎 功  
【電話番号】 03-5381-2403  
【連絡先】 知的所有権室  
【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002- 58162  
【出願日】 平成14年 3月 5日  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010043  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂付き金属箔、積層板及びそれを用いたプリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 防錆処理が施された金属箔上に樹脂組成物が塗布又はラミネートされている樹脂付き金属箔であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き金属箔。

【請求項2】 防錆処理が施された金属箔上に樹脂組成物が塗布又はラミネートされている樹脂付き金属箔であって、該金属箔の樹脂組成物を塗布又はラミネートする面の表面粗さが  $Rz = 1.5 \mu m$  以下であることを特徴とする樹脂付き金属箔。

【請求項3】 金属箔の厚みが  $0.5 \sim 5.0 \mu m$  である請求項1又は請求項2に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項4】 樹脂と金属箔の界面粗さが  $Rz = 1.5 \mu m$  以下であることを特徴とする樹脂付き金属箔。

【請求項5】 防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする請求項1～4に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項6】 金属箔の防錆処理上にクロメート処理層が形成されていることを特徴とする請求項1～5に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項7】 金属箔の最外層にシランカップリング剤が吸着されていることを特徴とする請求項1～6に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項8】 シランカップリング剤が加熱により樹脂組成物と化学反応するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項7に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項9】 樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、シランカップリング剤がアミノ官能性シランであることを特徴とする請求項7に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項10】 常温で液状のエポキシ樹脂を少なくとも含むことを特徴とする請求項9に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項11】 硬化後の  $1 GHz$  における比誘電率が  $3.0$  以下である樹

脂組成物を用いることを特徴とする請求項1～10に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項12】 硬化後の1GHzにおける誘電正接が0.01以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項1～11に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項13】 樹脂組成物中にシアネートエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項1～12に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項14】 金属箔の防錆処理がニッケルを主成分とすることを特徴とする請求項13に記載の樹脂付き金属箔。

【請求項15】 該樹脂組成物が潜在性硬化剤を必須成分とする請求項1～14のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。

【請求項16】 樹脂組成物の両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする積層板。

【請求項17】 プリプレグの両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き積層板。

【請求項18】 樹脂組成物の両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、該金属箔の樹脂組成物側となる面の表面粗さが $R_z = 1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする積層板。

【請求項19】 プリプレグの両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、該金属箔の樹脂組成物側となる面の表面粗さが $R_z = 1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする積層板。

【請求項20】 金属箔の厚みが $0.5 \sim 5.0 \mu m$ である請求項16～19のいずれかに記載の積層板。

【請求項21】 防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする請求項16～20のいずれかに記載の積層板。

【請求項22】 該金属箔の防錆処理上にクロメート処理層が形成されていることを特徴とする請求項16～21のいずれかに記載の積層板。

【請求項23】 該金属箔の最外層にシランカップリング剤が吸着されてい

ることを特徴とする特徴とする請求項16～22のいずれかに記載の積層板。

【請求項24】 該シランカップリング剤が加熱により樹脂組成物と化学反応するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項23に記載の積層板。

【請求項25】 該樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、シランカップリング剤がアミノ官能性シランであることを特徴とする請求項23に記載の積層板。

【請求項26】 常温で液状のエポキシ樹脂を少なくとも含むことを特徴とする請求項23～25のいずれかに記載の積層板。

【請求項27】 該樹脂組成物として、硬化後の1GHzにおける比誘電率が3.0以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項16～26に記載の積層板。

【請求項28】 該樹脂組成物として、硬化後の1GHzにおける誘電正接が0.01以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項16～27に記載の積層板。

【請求項29】 樹脂組成物中にシアネートエステル樹脂を含むことを特徴とする請求項16～28に記載の積層板。

【請求項30】 該金属箔の防錆処理がニッケルを主成分とする特徴とする請求項29に記載の積層板。

【請求項31】 該樹脂組成物が潜在性硬化剤を必須成分とする請求項16～30のいずれかに記載の積層板。

【請求項32】 請求項1～15のいずれかに記載の樹脂付き金属箔を用いて得られるプリント配線板。

【請求項33】 請求項16～31のいずれかに記載の樹脂付き金属箔及び積層板を用いて得られるプリント配線板。

【請求項34】 導体回路の表面凹凸がいずれも $R_z = 2.0 \mu m$ 以下であり、樹脂硬化物と1mm幅の導体回路の引き剥がし強さが $0.6 kN/m$ 以上であることを特徴とするプリント配線板。

【請求項35】 導体回路の表面凹凸がいずれも $R_z = 2.0 \mu m$ 以下であり、 $150^\circ C$ で240時間加熱した後の樹脂硬化物と1mm幅の導体回路の引き

剥がし強さが0.4kN/m以上であることを特徴とするプリント配線板。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、微細配線形成用樹脂付き金属箔並びにそれを用いたプリント配線板に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、電子機器の小型化・軽量化・高速化の要求が高まり、プリント配線板の高密度化が進んでおり、近年、電気めっきを用いたセミアディティブ法によるプリント配線板の製造方法が注目されている。このセミアディティブ法は、特開平11-186716号公報にあるように回路を形成したい樹脂表面にレーザー等でIVHとなる穴を形成した後に、化学粗化やプラズマ処理等により3μm程度の凹凸を樹脂上に形成し、Pd触媒を付与し、1μm程度の無電解めっきを行い、パターン電気めっきレジストを形成し、パターン電気めっきにより回路形成を行った後にレジスト及び回路以外の部分に存在する給電層を除去する手法であり、サイドエッチングの大きいサブトラクティブ法に比べ、より微細な配線形成を可能とするものである。

さらに、樹脂付き金属箔上にセミアディティブ法により回路形成を行う方法もある。近年は金属箔の厚みを薄くするために、特開平13-140090号公報や特開平13-89892号公報にあるように支持金属箔上に5μm以下の厚みの金属箔が形成されている引き剥がし可能なタイプの金属箔が用いられる。この手法では、絶縁樹脂層の表面に無電解めっきを施す必要がなく、より信頼性の高いプリント配線板を作製できる。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このように、樹脂付き金属箔上にセミアディティブ法により回路形成を行う場合は、金属箔が薄いほど微細配線形成に有利だが、実際には特開平9-25838号公報にあるように金属箔と樹脂硬化物の引き剥がし強さを得るための3μm

程度の粗化層が金属箔に設けられ、これは金属箔の薄絡化を妨げている。また、セミアディティブ法においては回路以外の部分に存在する給電層を電気めっき後にエッティング除去する必要があるが、粗化層に存在する凹凸のため、ショート不良の原因となるエッティング残りが起き易い。さらに、粗化層の凹凸は導体回路の電気抵抗を増大させるため、伝送損失を大きくしてしまう。この電気抵抗の増大は信号が高周波になるほど顕著となる。

## 【0004】

本発明は、上記不具合のない電気特性の優れたプリント配線板の作製に好適な、実質的に樹脂面に凹凸のない樹脂付き金属箔・積層板を提供するものであり、これまでプリント配線板において両立が困難であった絶縁層と導体回路との界面における密着性と平坦性を同時に実現するものであり、さらに、加熱後や吸湿後のピール強度の低下を抑制するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は以下(1)～(35)に記載の各事項に関する。

- (1) 防錆処理が施された金属箔上に樹脂組成物が塗布又はラミネートされている樹脂付き金属箔であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き金属箔。
- (2) 防錆処理が施された金属箔上に樹脂組成物が塗布又はラミネートされている樹脂付き金属箔であって、該金属箔の樹脂組成物を塗布又はラミネートする面の表面粗さが $Rz = 1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする樹脂付き金属箔。
- (3) 金属箔の厚みが $0.5 \sim 5.0 \mu m$ である(1)又は(2)に記載の樹脂付き金属箔。
- (4) 樹脂と金属箔の界面粗さが $Rz = 1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする樹脂付き金属箔。

## 【0006】

- (5) 防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする(1)～(4)に記載の樹脂付き金属箔。

- (6) 金属箔の防錆処理上にクロメート処理層が形成されていることを特徴とする(1)～(5)に記載の樹脂付き金属箔。
- (7) 金属箔の最外層にシランカップリング剤が吸着されていることを特徴とする(1)～(6)に記載の樹脂付き金属箔。
- (8) シランカップリング剤が加熱により樹脂組成物と化学反応するシランカップリング剤であることを特徴とする(7)に記載の樹脂付き金属箔。
- (9) 樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、シランカップリング剤がアミノ官能性シランであることを特徴とする(7)に記載の樹脂付き金属箔。
- (10) 常温で液状のエポキシ樹脂を少なくとも含むことを特徴とする(9)に記載の樹脂付き金属箔。

## 【0007】

- (11) 硬化後の1GHzにおける比誘電率が3.0以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする(1)～(10)に記載の樹脂付き金属箔。
- (12) 硬化後の1GHzにおける誘電正接が0.01以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする(1)～(11)に記載の樹脂付き金属箔。
- (13) 樹脂組成物中にシアネットエステル樹脂を含むことを特徴とする(1)～(12)に記載の樹脂付き金属箔。
- (14) 金属箔の防錆処理がニッケルを主成分とすることを特徴とする(13)に記載の樹脂付き金属箔。
- (15) 該樹脂組成物が潜在性硬化剤を必須成分とする(1)～(14)のいずれかに記載の樹脂付き金属箔。
- (16) 樹脂組成物の両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする積層板。

## 【0008】

- (17) プリプレグの両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き積層板。
- (18) 樹脂組成物の両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層

板であって、該金属箔の樹脂組成物側となる面の表面粗さが $R_z = 1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする積層板。

(19) プリプレグの両側に防錆処理が施された金属箔が積層されている積層板であって、該金属箔の樹脂組成物側となる面の表面粗さが $R_z = 1.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする積層板。

(20) 金属箔の厚みが $0.5 \sim 5.0 \mu m$ である(16)～(19)のいずれかに記載の積層板。

#### 【0009】

(21) 防錆処理がニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行われていることを特徴とする(16)～(20)のいずれかに記載の積層板。

(22) 該金属箔の防錆処理上にクロメート処理層が形成されていることを特徴とする(16)～(21)のいずれかに記載の積層板。

(23) 該金属箔の最外層にシランカップリング剤が吸着されていることを特徴とする特徴とする(16)～(22)のいずれかに記載の積層板。

(24) 該シランカップリング剤が加熱により樹脂組成物と化学反応するシランカップリング剤であることを特徴とする(23)に記載の積層板。

(25) 該樹脂組成物がエポキシ樹脂を含み、シランカップリング剤がアミノ官能性シランであることを特徴とする(23)に記載の積層板。

(26) 常温で液状のエポキシ樹脂を少なくとも含むことを特徴とする(23)～(25)のいずれかに記載の積層板。

#### 【0010】

(27) 該樹脂組成物として、硬化後の $1 GHz$ における比誘電率が3.0以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする(16)～(26)に記載の積層板。

(28) 該樹脂組成物として、硬化後の $1 GHz$ における誘電正接が0.01以下である樹脂組成物を用いることを特徴とする(16)～(27)に記載の積層板。

(29) 樹脂組成物中にシアネートエステル樹脂を含むことを特徴とする(1

6)～(28)に記載の積層板。

(30) 該金属箔の防錆処理がニッケルを主成分とすることを特徴とする(29)に記載の積層板。

(31) 該樹脂組成物が潜在性硬化剤を必須成分とする(16)～(30)のいずれかに記載の積層板。

(32) (1)～(15)のいずれかに記載の樹脂付き金属箔を用いて得られるプリント配線板。

#### 【0011】

(33) (16)～(31)のいずれかに記載の樹脂付き金属箔及び積層板を用いて得られるプリント配線板。

(34) 導体回路の表面凹凸がいずれも  $R_z = 2.0 \mu m$  以下であり、樹脂硬化物と 1 mm 幅の導体回路の引き剥がし強さが  $0.6 kN/m$  以上であることを特徴とするプリント配線板。

(35) 導体回路の表面凹凸がいずれも  $R_z = 2.0 \mu m$  以下であり、 $150^{\circ}C$  で 240 時間加熱した後の樹脂硬化物と 1 mm 幅の導体回路の引き剥がし強さが  $0.4 kN/m$  以上であることを特徴とするプリント配線板。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳細に記載する。本発明で用いる金属箔は、 J I S B 0 6 0 1 に示す 10 点平均粗さ ( $R_z$ ) が  $1.5 \mu m$  以下のものを用いる。金属箔には銅箔、ニッケル箔、アルミ箔などを用いることができるが、通常は銅箔を使用する。銅箔の製造条件は、硫酸銅浴の場合、硫酸  $50 \sim 100 g/L$ 、銅  $30 \sim 100 g/L$ 、液温  $20^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 、電流密度  $0.5 \sim 100 A/dm^2$  の条件、ピロリン酸銅浴の場合、ピロリン酸カリウム  $100 \sim 700 g/L$ 、銅  $10 \sim 50 g/L$ 、液温  $30^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ 、pH  $8 \sim 12$ 、電流密度  $1 \sim 10 A/dm^2$  の条件が一般的によく用いられ、銅の物性や平滑性を考慮して各種添加剤をいれる場合もある。樹脂の塗布面は  $R_z$  が  $1.5 \mu m$  以下であれば金属箔の光沢面側でも粗面側でも良い。通常の金属箔上には、特開平 8-21618 号に見られるこぶ状の電着物層（俗にやけめっきといわれる）を形成させたり、酸化

処理、還元処理、エッティングを行ったりするあらし処理が施されるが、本発明では $R_z$ を1.5  $\mu\text{m}$ 以下に調整するため、これらの処理を行わない。

## 【0013】

金属箔としては金属箔の厚みが0.5~5.0  $\mu\text{m}$ のピーラブルタイプでなおかつ粗面側の金属箔表面粗さ $R_z$ が1.5  $\mu\text{m}$ 以下のものを用いても良い。ここで、ピーラブルタイプの金属箔とは、キャリアを有する金属箔であり、キャリアが引き剥がし可能な金属箔である。例えば、ピーラブルタイプの極薄銅箔の場合、厚み10~50  $\mu\text{m}$ のキャリア箔上に剥離層となる金属酸化物或いは有機物層を形成し、その上に硫酸銅浴であれば硫酸50~100 g/L、銅30~100 g/L、液温20°C~80°C、電流密度0.5~100 A/dm<sup>2</sup>の条件、ピロリン酸銅浴であればピロリン酸カリウム100~700 g/L、銅10~50 g/L、液温30°C~60°C、pH 8~12、電流密度1~10 A/dm<sup>2</sup>の条件で厚み0.5~5.0  $\mu\text{m}$ の金属箔を形成し、製造される。

## 【0014】

金属箔に対する防錆処理は、ニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトのいずれか、若しくはそれらの合金を用いて行うことができる。これらはスパッタや電気めっき、無電解めっきにより金属箔上に薄膜形成を行うものであるが、コストの面から電気めっきが好ましい。具体的にはめっき層にニッケル、錫、亜鉛、クロム、モリブデン、コバルトの内一種類以上の金属塩を含むめっき層を用いてめっきを行う。金属イオンの析出を容易にするためにクエン酸塩、酒石酸塩、スルファミン酸等の錯化剤を必要量添加することも出来る。めっき液は通常酸性領域で用い、室温~80°Cの温度で行う。めっきは通常電流密度0.1~10 A/dm<sup>2</sup>、通電時間1~60秒、好ましくは1~30秒の範囲から適宜選択する。防錆処理金属の量は、金属の種類によって異なるが、合計で10~2000  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ が好適である。防錆処理が厚すぎるとエッティング阻害と電気特性の低下を引き起こし、薄すぎると樹脂とのピール強度低下の要因となりうる。

## 【0015】

さらに防錆処理上にクロメート処理層が形成されていると樹脂とのピール強度低下を抑制できるため有用である。具体的には六価クロムイオンを含む水溶液を

用いて行われる。クロメート処理は単純な浸漬処理でも可能であるが、好ましくは陰極処理で行う。重クロム酸ナトリウム0.1～50g/L、pH1～13、浴温0～60℃、電流密度0.1～5A/dm<sup>2</sup>、電解時間0.1～100秒の条件で行うのが良い。重クロム酸ナトリウムの代わりにクロム酸或いは重クロム酸カリウムを用いて行うことも出来る。

## 【0016】

本発明においては、金属箔の最外層にさらにシランカップリング剤が吸着していることが好ましい。シランカップリング剤としては例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ官能性シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等のオレフィン官能性シラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル官能性シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル官能性シラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性シランなどが用いられる。これらは単独で用いても良いし、複数を混合して用いても良い。これらのカップリング剤は、水などの溶媒に0.1～15g/Lの濃度で溶解させて室温～50℃の温度で金属箔に塗布したり、電着させたりして吸着させる。これらのシランカップリング剤は金属箔表面の防錆金属の水酸基と縮合結合することで皮膜を形成する。シランカップリング処理後は加熱、紫外線照射等によって安定的結合を形成する。加熱であれば100～200℃の温度で2～60秒乾燥させる。紫外線照射であれば200～400nm、200～2500mJ/cm<sup>2</sup>の範囲で行う。

## 【0017】

塗布、ラミネート又は積層される樹脂組成物としては、プリント配線板の絶縁材料として用いられる公知慣例の樹脂を用いることが好ましい。通常、耐熱性、耐薬品性の良好な熱硬化性樹脂がベースとして用いられ、熱硬化性樹脂としては

、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ビニル樹脂などが例示される。樹脂組成物に用いる樹脂は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

## 【0018】

熱硬化性樹脂の中でも、エポキシ樹脂は耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れ、比較的安価であることから、絶縁樹脂として広く用いられており特に重要である。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、ビフェノールのジグリシルエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物、フェノール類のジグリシジルエーテル化物、アルコール類のジグリシジルエーテル化物、又はこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などが例示されるが、これに限定されるわけではない。エポキシ樹脂は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。また、このエポキシ樹脂とともに用いる硬化剤はエポキシ樹脂を硬化させるものであれば、限定することなく使用でき、例えば、多官能フェノール類、多官能アルコール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物及びこれらのハロゲン化物など、通常エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるものを使用することができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

## 【0019】

シアネート樹脂は、加熱によりトリアジン環を繰り返し単位とする硬化物を生成する樹脂であり、硬化物は誘電特性に優れるため、特に高周波特性が要求される場合などに用いられることが多い。シアネート樹脂としては、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(

4-シアナトフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、フェノールノボラック及びアルキルフェノールノボラックのシアネットエステル化物等が挙げられる。その中でも、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンは硬化物の誘電特性と硬化性のバランスが特に良好であり、コスト的にも安価であるため好ましい。シアネットエステル化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、ここで用いられるシアネットエステル化合物は予め一部が三量体や五量体にオリゴマー化されていても構わない。さらに、シアネット樹脂に対して硬化触媒や硬化促進剤を入れても良い。硬化触媒としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属類が用いられ、具体的には、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩等の有機金属塩及びアセチルアセトン錯体などの有機金属錯体として用いられる。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。硬化促進剤としてはフェノール類を使用することが好ましく、ノニルフェノール、パラクミルフェノールなどの单官能フェノールや、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなどの二官能フェノールあるいはフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどの多官能フェノールなどを用いることができる。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

## 【0020】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物には、誘電特性、耐衝撃性、フィルム加工性などを考慮して、熱可塑性樹脂がブレンドされてあっても良い。熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブタジエンなどが例示されるが、これらに限定されるわけではない。熱可塑性樹脂は、1種類のものを単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。

## 【0021】

熱可塑性樹脂の中でも、ポリフェニレンエーテルおよび変性ポリフェニレンエ

ーテルを配合すると、硬化物の誘電特性が向上するので有用である。ポリフェニレンエーテルおよび変性ポリフェニレンエーテルとしては、例えば、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリスチレンのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエンコポリマのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-無水マレイン酸コポリマのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとポリアミドのアロイ化ポリマ、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルとスチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマのアロイ化ポリマなどが挙げられる。また、ポリフェニレンエーテルに反応性、重合性を付与するために、ポリマー鎖末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、スチリル基、メタクリル基などの官能基を導入したり、ポリマー鎖側鎖にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、スチリル基、メタクリル基などの官能基を導入したりしてもよい。

### 【0022】

熱可塑性樹脂の中でも、ポリアミドイミド樹脂は、耐熱性、耐湿性に優れることに加え、金属に対する接着性が良好であるので有用である。ポリアミドイミドの原料のうち、酸成分としては、無水トリメリット酸、無水トリメリット酸モノクロライド、アミン成分としては、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどが例示されるが、これに限定されるわけではない。乾燥性を向上させるためにシロキサン変性としても良く、この場合、アミノ成分にシロキサンジアミンが用いられる。フィルム加工性を考慮すると、分子量は5万以上のものを用いるのが好ましい。

### 【0023】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物には、無機フィラーを他特性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても良い。無機フィラーとしては、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、三酸化アンチモン、五酸化

アンチモン、酸化亜鉛、溶融シリカ、ガラス粉、石英粉、シラスバルーンなどが挙げられる。これら無機フィラーは単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

## 【0024】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物は、有機溶媒を含有しても良い。有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンのような芳香族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン系溶媒；テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒；イソプロパノール、ブタノールのようなアルコール系溶媒；2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノールのようなエーテルアルコール系溶媒；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドのようなアミド系溶媒などを、適宜、併用しても良い。プリプレグを作製する場合におけるワニス中の溶媒量は40～80重量%の範囲とするのが好ましく、また、ワニスの粘度は20～100cPの範囲とするのが好ましい。また、樹脂付き金属箔を作成する場合は、ワニス中の溶媒量は30～70重量%の範囲とするのが好ましく、ワニスの粘度は100～500cPの範囲とするのが好ましい。

## 【0025】

絶縁材料として用いられる樹脂組成物は難燃剤を含有しても良い。難燃剤としては、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、トリブロモフェノールなどの臭素化合物、トリフェニルfosfate、トリクレジルfosfate、トリキシリルfosfate、クレジルジフェニルfosfateなどのリン化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、赤リン及びその変性物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、メラミン、シアヌール酸、シアヌール酸メラミンなどのトリアジン化合物など公知慣例の難燃剤を用いることができる。

## 【0026】

本発明において絶縁材料として用いられる樹脂組成物に対して、さらに必要に応じて硬化剤、硬化促進剤、熱可塑性粒子、着色剤、紫外線不透過剤、酸化防止

剤、還元剤などの各種添加剤や充填剤を加えて調合する。

## 【0027】

樹脂組成物とシランカップリング剤の組み合わせは、加熱により樹脂組成物中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応するように選択することが好ましい。例えば、樹脂組成物中にエポキシ基が含まれる場合、シランカップリング剤としてアミノ官能性シランを選択すると効果がより顕著に発現される。これは、熱によりエポキシ基とアミノ基が容易に強固な化学結合を形成し、この結合が熱や水分に対して極めて安定であることに起因する。このように化学結合を形成する組み合わせとして、エポキシ基ーアミノ基、エポキシ基ーエポキシ基、エポキシ基ーメルカプト基、エポキシ基ー水酸基、エポキシ基ーカルボキシル基、エポキシ基ーシアナト基、アミノ基ー水酸基、アミノ基ーカルボキシル基、アミノ基ーシアナト基などが例示される。

## 【0028】

樹脂組成物中に常温で液状のエポキシ樹脂を含む場合、溶融時の粘度が大幅に低下するため、接着界面における濡れ性が向上し、エポキシ樹脂とカップリング剤の化学反応が起こりやすくなり、その結果、強固なピール強度が得られる。具体的にはエポキシ当量200程度のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

## 【0029】

樹脂組成物に硬化剤を含む場合、硬化剤としては、特に加熱硬化型潜在性硬化剤を用いることが好ましい。すなわち、熱硬化性樹脂中の官能基とシランカップリング剤の官能基が化学反応する場合は、熱硬化性樹脂中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応温度が熱硬化性樹脂の硬化反応が開始される温度より低くなるように硬化剤を選択することが好ましい。これにより、熱硬化性樹脂中の官能基とシランカップリング剤の官能基の反応を優先的、選択的に行うことができるため、金属箔と樹脂組成物の密着性がより高くなる。エポキシ樹脂を含む樹脂組成物に対する熱硬化型潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、イミダゾール化合物、アミンーエポキシアダクトなどの固体分散ー加熱溶解型硬化剤や尿素化合物、オニウム塩類、ボロントリクロライド・アミ

ン塩類、ブロックカルボン酸化合物などの反応性基ブロック型硬化剤が挙げられる。

## 【0030】

本発明は、樹脂組成物と金属箔の密着性とその界面の平滑性を両立させるものであるが、これにより導体損失の非常に少ない配線形成が可能となる。ここで、硬化後 1 GHz における比誘電率が 3.0 以下または誘電正接が 0.01 以下である樹脂組成物を用いると、配線における誘電体損失の低減が可能となり、より一層伝送損失の小さい回路形成が可能となる。このような誘電特性に優れる樹脂としてはポリフェニレンエーテルやシアネットエステルが例示される。ポリフェニレンエーテルを配線板材料に用いる場合は、耐熱性や耐薬品性を向上させるために熱硬化性を付与する必要があるが、この一例として、ポリフェニレンエーテルにエポキシ樹脂、シアネットエステル樹脂、トリアジンービスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂をブレンドする方法、ポリフェニレンエーテルの分子鎖中に二重結合やエポキシ基などの重合性官能基を導入する方法がある。

## 【0031】

樹脂組成物中にシアネット樹脂を含む場合は、金属箔の防錆処理はニッケルを主成分として用いるのが好ましい。この組み合わせにおいては、耐熱劣化試験や耐温劣化試験におけるピール強度の低下が少なく有用である。

## 【0032】

樹脂組成物の塗布方法としては樹脂ワニスを金属箔にキスコーテー、ロールコーテー、コンマコーテー等を用いて塗布するか或いはフィルム状の樹脂を金属箔にラミネートして行う。樹脂ワニスを金属箔に塗布する場合は、その後、加熱ならびに乾燥させるが、条件は 100 ~ 200 °C の温度で 1 ~ 30 分とするのが適当であり、加熱、乾燥後の樹脂組成物中における残留溶剂量は、0.2 ~ 10 % 程度が適当である。フィルム状の樹脂を金属箔にラミネートする場合は、50 ~ 150 °C、0.1 ~ 5 MPa の条件で真空或いは大気圧の条件が適当である。樹脂厚は 10 ~ 300 μm 程度が好適である。上記のようにして得られた樹脂付き金属箔は加圧、加熱条件下で基板上にラミネートまたはプレスにより積層し、加熱硬化させる。その後、後述する多層プリント配線板製造工程を経て、多層プリ

ント配線板とする。

#### 【0033】

本発明で用いるプリプレグは、前述した公知慣例の樹脂組成物を基材に含浸又は塗工してなるものであり、基材としては各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。基材の材質の例としては、Eガラス、Dガラス、Sガラス又はQガラス等の無機物纖維、ポリイミド、ポリエステル又はテトラフルオロエチレン等の有機纖維、及びそれらの混合物等が挙げられる。これらの基材は、例えば織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット、サーフェシングマット等の形状を有するが、材質及び形状は、目的とする成形物の用途や性能により選択され必要により単独もしくは2種類以上の材質及び形状からの使用が可能である。基材の厚みには特に制限はないが、通常0.03~0.5mm程度のものを使用し、シランカップリング剤等で表面処理したものや機械的に開纖処理を施したものは耐熱性や耐湿性、加工性の面から好適である。通常、該基材に対する樹脂組成物の付着量が、乾燥後のプリプレグの樹脂含有率で20~90重量%となるように基材に含浸又は塗工した後、通常100~200°Cの温度で1~30分加熱乾燥し、半硬化状態(Bステージ状態)のプリプレグを得る。このプリプレグを通常1~20枚重ね、その両面にRzが1.5μm以下の防錆処理が施された金属箔を配置した構成で加熱加圧することにより本発明の積層板を得ることができる。成形条件としては通常の積層板の手法が適用でき、例えば多段プレス、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用し、通常、温度100~250°C、圧力2~100kg/cm<sup>2</sup>、加熱時間0.1~5時間の範囲で成形したり、真空ラミネート装置などを用いて、温度50~150°C、圧力0.1~5MPa、真空圧1.0~760mmHgの範囲でラミネートしたりする。

#### 【0034】

本発明の樹脂付き金属箔及び積層板を用いたプリント配線板は、図1に図示したような手順で作製することができる。

#### 【0035】

(a) 本発明で作成した両面金属箔付樹脂に層間接続用のスルーホール3を形

成し、無電解銅めっきによりスルーホール3にめっきを行い、サブトラクティブ法により内層導体回路1を形成し、内層回路版2を作製し、内層回路版2の表面の内層導体回路1を粗面化し、この銅パターンの上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を向上させる。具体的には内層銅パターンの上に針状の無電解めっきを形成する方法や内層銅パターンを酸化（黒化）一還元処理する方法、内層銅パターンをエッチングする方法等がある。

#### 【0036】

(b) 次に前記(a)で作製した内層回路版2の上に、図1(b)に示す様に本発明で作成した片面金属箔付樹脂をラミネートとする。絶縁層5の厚みは10から $100\mu m$ 程度、好ましくは20から $60\mu m$ がよく、金属箔4の厚みは1から $5\mu m$ が好適である。

#### 【0037】

(c) 次いで図1(c)に示す様に金属箔の上から層間樹脂絶縁層にIVH6を形成する。IVHを形成する方法としては、レーザーを用いるのが好適である。ここで用いることが出来るレーザーとしては、CO2やCO、エキシマ等の気体レーザーやYAG等の固体レーザーがある。CO2レーザーが容易に大出力を得られる事から $\phi 50\mu m$ 以上のIVHの加工に適している。 $\phi 50\mu m$ 以下の微細なIVHを加工する場合は、より短波長で集光性のよいYAGレーザーが適している。

次いで過マンガン酸塩、クロム酸塩、クロム酸のような酸化剤を用いてIVH内部の樹脂残さの除去を行う。

#### 【0038】

(d) 次いで金属箔上及びIVH内部に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンやパラジウムコロイドを使用する。

次に触媒核を付与した金属箔上及びIVH内部に薄付けの無電解めっき層7を形成する。この無電解めっきには、CUST2000（日立化成工業株式会社製、商品名）やCUST201（日立化成工業株式会社製、商品名）等の市販の無電解銅めっきが使用できる。これらの無電解銅めっきは硫酸銅、ホルマリン、錯化剤、水酸化ナトリウムを主成分とする。めっきの厚さは次の電気めっきが行うこ

とができる厚さであればよく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度で十分である。

#### 【0039】

(e) 次に図1 (e) に示すように無電解めっきを行った上にめっきレジスト8を形成する。めっきレジストの厚さは、その後めっきする導体の厚さと同程度かより厚い膜厚にするのが好適である。めっきレジストに使用できる樹脂には、PMER P-LA 900 PM (東京応化株式会社製、商品名) のような液状レジストや、HW-425 (日立化成工業株式会社、商品名)、RY-3025 (日立化成工業株式会社、商品名) 等のドライフィルムがある。ピアホール上と導体回路となるべき個所はめっきレジストを形成しない。

#### 【0040】

(f) 次に図1 (f) に示すように電気めっきにより回路パターン9を形成する。電気めっきには、通常プリント配線板で使用される硫酸銅電気めっきが使用できる。めっきの厚さは、回路導体として使用できればよく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である事が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲である事がより好ましい。

#### 【0041】

(g) 次にアルカリ性剥離液や硫酸あるいは市販のレジスト剥離液を用いてレジストの剥離を行う。次にパターン部以外の銅を $10 \sim 300 \text{ g/L}$ の硫酸及び $10 \sim 200 \text{ g/L}$ の過酸化水素を主成分とするエッティング液を用いて除去することで回路形成が終了する。

#### 【0042】

(h) さらに回路上に金めっきを行うことも出来る。金めっきの方法としては、SA-100 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような活性化処理液で導体界面の活性化処理を行い、NIPS-100 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような無電解ニッケルめっきを $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度行い、HGS-100 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような置換金めっきを $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度行った後にHGS-2000 (日立化成工業株式会社製、商品名) のような無電解金めっきを $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度行う。

#### 【0043】

以上のように本発明による樹脂付き金属箔や積層板を用いることで、導体回路

の凹凸がなく、電気特性が良好なプリント配線板を作製することができ、なおかつ、樹脂絶縁層と金属導体の密着性も高いため、このプリント配線板は製造工程でのライン剥がれによる不良が少ない。本発明の樹脂付き金属箔、積層板及びプリント配線板は、樹脂と金属箔の界面粗さが  $R_z = 1.5 \mu m$  以下であることが好ましい。なお、本発明において、樹脂と金属箔の界面粗さとは、樹脂付き金属箔、積層板又はプリント配線板の導体金属をエッチングし、現れた樹脂面の粗さを J I S - B - 0 6 0 1 に基づき測定した数値である。信頼性の高いプリント配線板を作成するためには、導体回路の引き剥がし強さは  $0.6 \text{ kN/m}$  以上が好ましく、 $150^\circ\text{C}$  で 240 時間加熱した後の樹脂硬化物と  $1 \text{ mm}$  幅の導体回路の引き剥がし強さは  $0.4 \text{ kN/m}$  以上であることが好ましい。また、導体回路の表面凹凸がいずれも  $R_z = 2.0 \mu m$  以下であることが好ましい。

## 【0044】

## 【実施例】

下記に示す金属箔を作製した。

## (金属箔1)

幅  $510 \text{ mm}$ 、厚み  $35 \mu m$  の電解銅箔（キャリア銅箔1）の光沢面に下記の条件でクロムめっきを連続的に行って  $1.0 \text{ mg/dm}^2$  の厚さのクロムめっき層（剥離層2）を形成した。クロムめっき形成後の表面粗度  $R_z = 0.5 \mu m$  であった。なお、表面粗さは J I S - B - 0 6 0 1 に基づき測定した。

## 【0045】

## クロムめっき条件

- ・ 液組成：三酸化クロム  $250 \text{ g/L}$ 、硫酸  $2.5 \text{ g/L}$
- ・ 浴温： $25^\circ\text{C}$
- ・ アノード：鉛
- ・ 電流密度： $20 \text{ A/dm}^2$

## 【0046】

次に下記に示す光沢めっき条件で厚さ  $1.0 \mu m$  の電気銅めっきを行った。電気銅めっき終了後の金属箔表面粗さ  $R_z = 0.6 \mu m$  であった。

## 硫酸銅めっき条件

- ・ 液組成：硫酸銅5水和物100g/L、硫酸150g/L、塩化物イオン30ppm
- ・ 浴温：25°C
- ・ アノード：鉛
- ・ 電流密度：10A/dm<sup>2</sup>

## 【0047】

次に下記に示すように電気めっきにより亜鉛防錆処理を行った。

- ・ 液組成：亜鉛20g/L、硫酸70g/L
- ・ 浴温：40°C
- ・ アノード：鉛
- ・ 電流密度：15A/dm<sup>2</sup>
- ・ 電解時間：10秒

## 【0048】

次に引き続き下記に示すクロメート処理を行った。

- ・ 液組成：クロム酸5.0g/L
- ・ pH：11.5
- ・ 浴温：55°C
- ・ アノード：鉛
- ・ 浸漬時間：5秒

## 【0049】

次に下記に示すシランカップリング処理を行った。

- ・ 液組成：3-アミノプロピルトリメトキシシラン5.0g/L
- ・ 液温：25°C
- ・ 浸漬時間：10秒

シランカップリング処理後、金属箔を120°Cで乾燥してカップリング剤を金属箔表面に吸着させた。そのときの金属箔表面粗さはRz = 0.6 μmであった

## 【0050】

(金属箔2)

金属箔1の亜鉛防錆処理の代わりに下記に示す電気ニッケルめっきで防錆処理を行った以外は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さ $Rz = 0.6 \mu m$ であった。

## 【0051】

電気ニッケルめっき

- ・ 液組成：亜鉛20g/L, 硫酸70g/L
- ・ 浴温：40°C
- ・ アノード：鉛
- ・ 電流密度： $15A/dm^2$
- ・ 電解時間：10秒

## 【0052】

(金属箔3)

金属箔1のシランカップリング剤にγ-アグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $Rz = 0.6 \mu m$ であった。

## 【0053】

(金属箔4)

金属箔2のシランカップリング剤にγ-アグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は金属箔2と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $Rz = 0.6 \mu m$ であった。

## 【0054】

(金属箔5)

金属箔1のクロメート処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは $Rz = 0.6 \mu m$ であった。

## 【0055】

(金属箔6)

金属箔1のカップリング剤処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を

作製した。そのときの金属箔表面粗さは  $R_z = 0.6 \mu m$  であった。

## 【0056】

## (金属箔7)

金属箔1の亜鉛防錆処理を行わなかった他は金属箔1と同様に金属箔を作製した。そのときの金属箔表面粗さは  $R_z = 0.6 \mu m$  であった。

## 【0057】

## (樹脂組成物1)

常温で液状であるビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート828EL、油化シェル株式会社製商品名）30重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エピクロンN-673、大日本インキ株式会社製商品名）30重量%、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YDB-500、東都化成株式会社製商品名）30重量%をメチルエチルケトンに攪拌しながら80°Cで加熱溶解させ、そこに潜在性エポキシ硬化剤である2、4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1、3、5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物4重量%、更に微粉碎シリカ2重量%、三酸化アンチモン4重量%を添加し、エポキシ系樹脂組成物ワニスを作製した。

## 【0058】

## (樹脂組成物2)

ポリフェニレンエーテル樹脂（PKN4752、日本ジーイープラスチックス株式会社製商品名）20重量%、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン(ArocylB-10、旭チバ株式会社製商品名)40重量%、リン含有フェノール化合物(HCA-HQ、三光化学株式会社製商品名)8重量%、ナフテン酸マンガン(Mn含有量=6重量%、日本化学産業株式会社製)0.1重量%、2,2-ビス(4-グリシジルフェニル)プロパン(DER331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名)32重量%をトルエンに80°Cで加熱溶解させ、ポリフェニレンエーテル-シアネット系樹脂組成物ワニスを作製した。

## 【0059】

## (樹脂組成物3)

シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（KS-6600、日立化成工業株式会

社製商品名) 80重量%、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(YDCN-703、東都化成株式会社商品名)20重量%をNMPに80℃で溶解させ、シロキサン変性ポリアミドイミド系樹脂組成物ワニスを作製した。

## 【0060】

## (実験例1)

金属箔1の表面に、樹脂組成物1を乾燥後の厚みが50μmとなるようにロールコーテーにて塗布し、図2(a)に示すようなキャリアー付の樹脂付き金属箔を得た。

## 【0061】

その一方で、図2(b)に示すように、絶縁基材に、厚さ18μmの金属箔を両面に貼り合わせた厚さ0.2mmのガラス布基材エポキシ銅張積層板であるMCL-E-679(日立化成工業株式会社製、商品名)を用い、その不要な箇所の金属箔をエッティング除去し、スルーホール16を形成して、内層導体回路14を形成し、内層回路板15を作製した。

## 【0062】

その内層回路板15の内層導体回路1の処理を、MEC etch BOND CZ-8100(メック株式会社製、商品名)を用い、液温35℃、スプレー圧0.15MPの条件で、スプレー噴霧処理し、銅表面を粗面化して、粗さ3μm程度の凹凸を作り、MEC etch BOND CL-8300(メック株式会社製、商品名)を用いて、液温25℃、浸漬時間20秒間の条件で浸漬して、銅表面に防錆処理を行なった。

## 【0063】

図2(c)に示すように、図2(a)で作製したキャリアー付の樹脂付金属箔を、170℃30kgf/cm<sup>2</sup>の条件で60分加熱加圧ラミネートした後、キャリアを引き剥がした。

## 【0064】

図2(d)に示すように、金属箔上から炭酸ガスインパクトレーザー穴あけ機L-500(住友重機械工業株式会社製、商品名)により、直径80μmの非貫通穴18をあけ、過マンガン酸カリウム65g/リットルと水酸化ナトリウム4

0 g／リットルの混合水溶液に、液温 70℃で 20 分間浸漬し、スミアの除去を行なった。

#### 【0065】

その後、パラジウム溶液である HS-202B（日立化成工業株式会社製、商品名）に、25℃で 15 分間浸漬し、触媒を付与した後、CUST-201（日立化成工業株式会社製、商品名）を使用し、液温 25℃、30 分の条件で無電解銅めっきを行ない、図2 (e) に示すように厚さ 0.3 μm の無電解銅めっき層 18 を形成した。

#### 【0066】

図2 (f) に示すように、ドライフィルムフォトレジストである RY-3025（日立化成工業株式会社製、商品名）を、無電解めっき層 18 の表面にラミネートし、電解銅めっきを行なう箇所をマスクしたフォトマスクを介して紫外線を露光し、現像してめっきレジスト 19 を形成した。

#### 【0067】

図2 (g) に示すように、硫酸銅浴を用いて、液温 25℃、電流密度 1.0 A / dm<sup>2</sup> の条件で、電解銅めっきを 20 μm ほど行ない、最小回路導体幅／回路導体間隔 (L/S) = 25 / 15 μm となるようにパターン電気めっき 20 を形成した。

#### 【0068】

次に図2 (h) に示すように、レジスト剥離液である HTO（ニチゴー・モントン株式会社製、商品名）でドライフィルムの除去を行った後に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 g/L の組成のエッティング液を用いてパターン部以外の銅をエッティング除去した。エッティング時は基板を片面 1 dm<sup>2</sup> の小片に切断した後、1 L ピーカーに入れ、マグネットイックスターラーを用いて 40℃で 5 分間エッティングを行った。

#### 【0069】

最後に表1に示す条件で導体回路に金めっき 21 を行った（図2 (i)）。最小回路導体幅／回路導体間隔 (L/S) = 20 / 20 μm であった。

【0070】

## 【表1】

表1 金めっき条件

活性化処理	SA-100	RTT 55分
無電解ニッケルめっき	NIPS-100	88855°C 2200分 (厚さ5μm)
水洗	純水	RTT 11分
置換金めっき	HGS-100	88855°C 1100分 (厚さ00.0022μm)
置換金めっき	HGS-2000	6655°C 4400分 (厚さ00.55μm)

【0071】

## (実験例2)

金属箔2の表面に樹脂組成物1を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0072】

## (実験例3)

金属箔2の表面に樹脂組成物2を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0073】

## (実験例4)

金属箔4の表面に樹脂組成物2を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0074】

## (実験例5)

金属箔1の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製

した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0075】

(実験例6)

金属箔2の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0076】

(実験例7)

金属箔3の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0077】

(実験例8)

金属箔1の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0078】

(実験例9)

金属箔3の表面に樹脂組成物1を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0079】

(実験例10)

金属箔4の表面に樹脂組成物1を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0080】

(実験例11)

金属箔1の表面に樹脂組成物2を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0081】

(実験例12)

金属箔3の表面に樹脂組成物2を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0082】

(実験例13)

金属箔5の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0083】

(実験例14)

金属箔6の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0084】

(実験例15)

金属箔7の表面に樹脂組成物3を塗布し、キャリアー付の樹脂付金属箔を作製した他は実施例1と同様に基板を作製した。

【0085】

測定条件

(1) 導体表面粗さ

実験例1～15で得られた基板の導体表面粗さをJIS-B-0601に基づき測定した。

(2) 引きはがし強さ

・150℃加熱試験用サンプル

実験例1～15で得られた基板を150℃で240時間気相放置した。

・プレッシャークッカー試験(PCT試験)

実験例1～15で得られた基板を121℃、2気圧、湿度100%の条件で72時間放置した。

実験例1～15で得られた基板の導体回路の引き剥がし強さを、引きはがし幅1mmとした以外は、JIS-C-6481に準拠した条件で測定した。測定は基板作製後、150℃加熱試験後、PCT試験後の各3回行った。引き剥がし幅を細くすると、吸湿劣化が起こりやすく、引き剥がし強さは10mm幅で測定するよりも弱くなる傾向がある。

## 【0086】

## (3) 比誘電率、誘電正接

樹脂組成物1～3の硬化物を作製し、誘電特性を評価した。サンプルは実施例1、3、5で得た樹脂付き金属箔の樹脂側を重ね合わせてプレス硬化し、この後、金属箔をエッティングしたものを用いた。プレス条件は、昇温速度5°C/min、硬化温度180°C、硬化時間90min、圧力2.0MPaとした。得られた樹脂硬化物の1GHzにおける比誘電率及び誘電正接をヒューレットパッカード株式会社製インピーダンスマテリアルアナライザHP4291Bで測定した。

## 【0087】

## (結果)

実験例1～15で得られた基板の誘電率、誘電正接、ピール強度の結果を表2に示す。実験例1～14で作製した基板は防錆処理によって初期ピール強度と平坦性を同時に実現している。また、実験例1～8、11及び12は、加熱後のピール強度に優れる。さらには、実験例1～8は、吸湿後のピール強度に優れる。

## 【0088】

実験例3、4、11及び12は誘電率や誘電正接が低く、電気信号の低損失が要求される用途に好適である。特に実験例3及び4は、誘電率、誘電正接及びピール強度に極めて優れる。これは、樹脂系に最適な防錆処理が施されているためと考えられる。

## 【0089】

実験例15で作製した基板は、防錆処理をしていない場合であるが、初期ピール強度が低く、加熱後及びPCT試験後にピール強度が低下する。これは銅表面にカップリング剤の吸着が十分に起こらないことと銅の酸化によりピール強度が低下することが原因であると考えられる。

【0090】

【表2】

表 2

サンプル	防錆処理	クロメート処理	カップリング剤	樹脂	誘電率		ピール強度(kN/m)	鋼箔表面粗さ Rz(μm)	導体表面粗さ Rz(μm)
					(樹脂硬化物)	(樹脂硬化物)			
実験例1	亜鉛	あり	アミン系	樹脂組成物1	3.7	0.028	1.22	1.32	0.5
実験例2	ニッケル	あり	アミン系	樹脂組成物1	3.7	0.028	1.25	1.33	0.6
実験例3	ニッケル	あり	アミン系	樹脂組成物2	2.7	0.007	1.61	1.48	0.6
実験例4	ニッケル	あり	エポキシ系	樹脂組成物2	2.7	0.007	1.58	1.52	0.6
実験例5	亜鉛	あり	アミン系	樹脂組成物3	3.1	0.011	1.23	1.22	0.6
実験例6	ニッケル	あり	アミン系	樹脂組成物3	3.1	0.011	1.12	1.10	0.6
実験例7	亜鉛	あり	エポキシ系	樹脂組成物3	3.1	0.011	1.22	1.13	0.6
実験例8	ニッケル	あり	エポキシ系	樹脂組成物3	3.1	0.011	1.16	1.10	0.6
実験例9	亜鉛	あり	エポキシ系	樹脂組成物1	3.7	0.028	0.80	0.23	0.6
実験例10	ニッケル	あり	エポキシ系	樹脂組成物1	3.7	0.028	0.81	0.28	0.6
実験例11	亜鉛	あり	アミン系	樹脂組成物2	2.7	0.007	1.42	1.02	0(剥離)
実験例12	亜鉛	あり	エポキシ系	樹脂組成物2	2.7	0.007	1.32	0.98	0(剥離)
実験例13	亜鉛	なし	アミン系	樹脂組成物3	3.1	0.011	0.71	0.30	0.6
実験例14	亜鉛	あり	なし	樹脂組成物3	3.1	0.011	0.60	0.22	0.6
実験例15	なし	あり	アミン系	樹脂組成物3	3.1	0.011	0.30	0.22	0.6

【0091】

## 【発明の効果】

以上示した様に、本発明は、これまでプリント配線板において両立が困難であった接着面の密着性と平坦性を同時に有する。さらには、樹脂系にあわせた防錆処理の選択によって加熱や吸湿によるピール強度など、更なる特性の向上が図れる。本発明による樹脂付き金属箔や積層板を用いることで、導体回路の凹凸がなく、電気特性が良好なプリント配線板を作製することができ、このプリント配線基板は樹脂絶縁層と金属導体の密着性も高いため、このプリント配線板は製造工程でのライン剥がれによる不良が少ない。以上のように本発明はプリント配線板の作製に関し、高度な微細配線形成を可能にする配線板材料を提供するものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) ~ (h) は、多層配線板を製造する工程の一例を示す断面図である。

【図2】 (a) ~ (i) は、ピーラブルタイプの金属箔を用いて多層配線板を製造する工程の一例を示す断面図である。

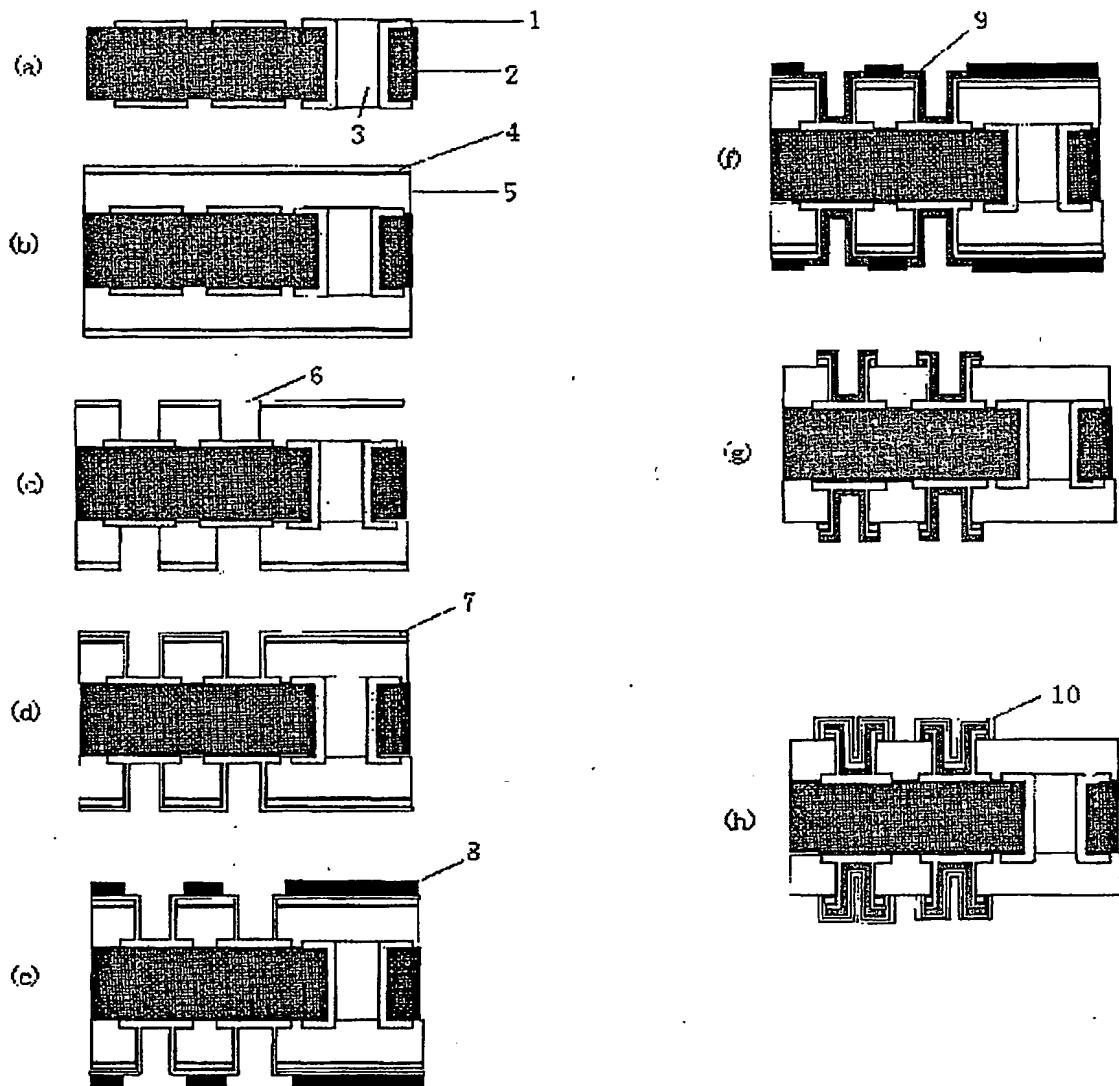
## 【符号の説明】

- 1 内層導体回路
- 2 内層回路板
- 3 スルーホール
- 4 金属箔
- 5 絶縁層
- 6 I V H
- 7 無電解銅めっき
- 8 レジスト
- 9 パターン電気めっき
- 10 Ni / Auめっき
- 11 キヤリア金属箔
- 12 金属箔

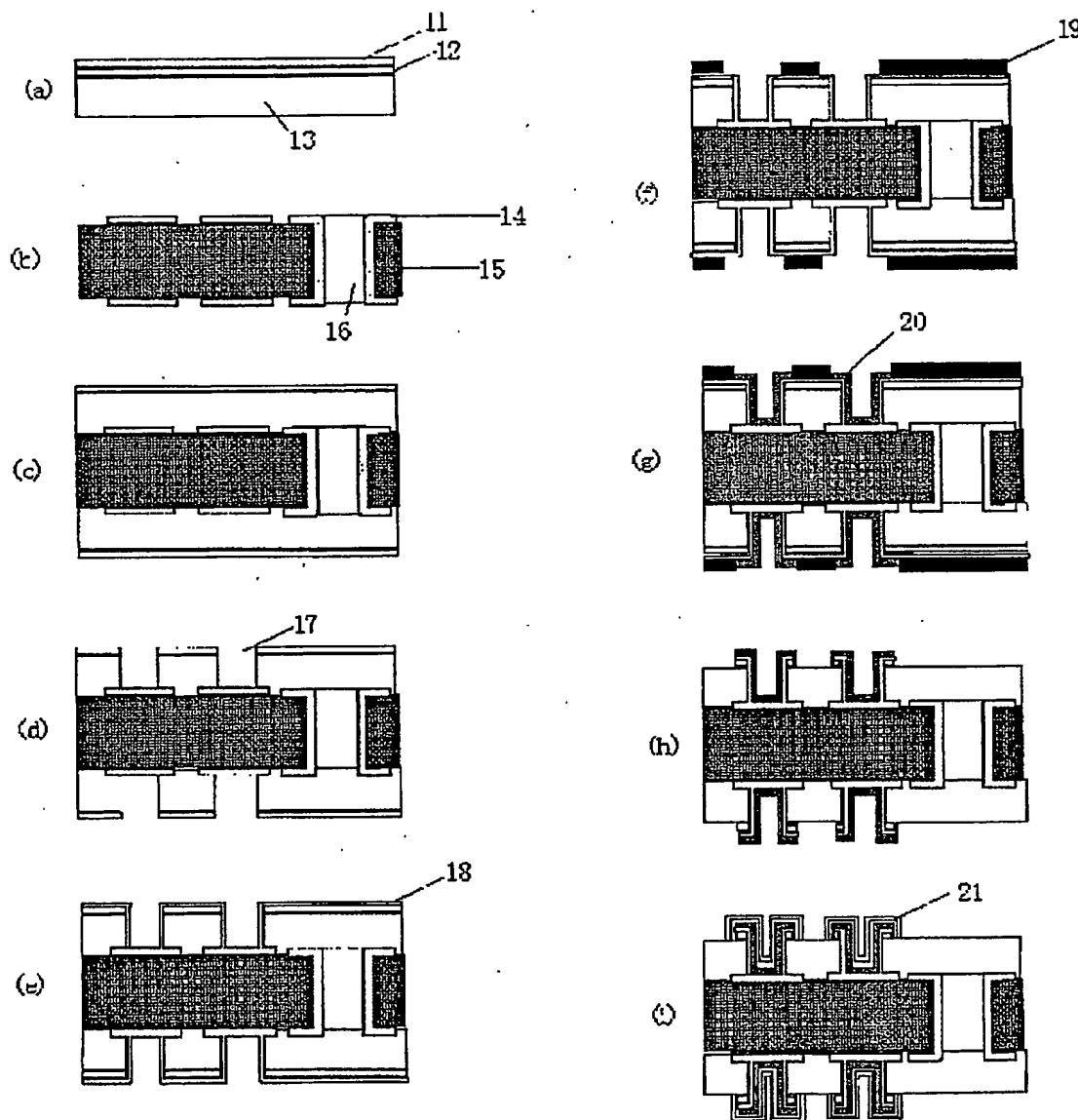
- 1 3 樹脂
- 1 4 内層導体回路
- 1 5 絶縁層
- 1 6 スルーホール
- 1 7 I V H
- 1 8 無電解銅めっき
- 1 9 レジスト
- 2 0 パターン電気めっき
- 2 1 Ni/Auめっき

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不具合のない電気特性の優れたプリント配線板の作製に好適な、実質的に樹脂面に凹凸のない樹脂付き金属箔・積層板を提供するものであり、これまでプリント配線板において両立が困難であった絶縁層と導体回路との界面における密着性と平坦性を同時に実現するものであり、さらに、加熱後や吸湿後のピール強度の低下を抑制する。

【解決手段】 防錆処理が施された金属箔上に樹脂組成物が塗布又はラミネートされている樹脂付き金属箔であって、金属箔の樹脂側界面が粗し処理されていないことを特徴とする樹脂付き金属箔。

【選択図】 図1

特2002-091885

出願人履歴情報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名 日立化成工業株式会社